

Docket No.: 43888-314

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
<b>Yuu INATOMI, et al.</b>	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: April 20, 2004	:	Examiner:
	:	
For: ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE		

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. JP2003-116843, filed April 22, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:mcw  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: April 20, 2004**



43888-314

Y. INATOMI et al.

Apr 20, 2004

# 日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月22日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-116843  
Application Number:

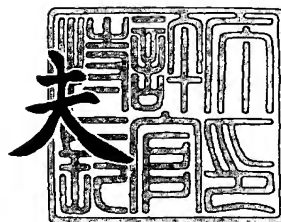
[ST. 10/C]: [JP 2003-116843]

出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2003年12月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3105200

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037140081

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 稲富 友

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 嶋田 幹也

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097445

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103355

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

    【識別番号】 100109667

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

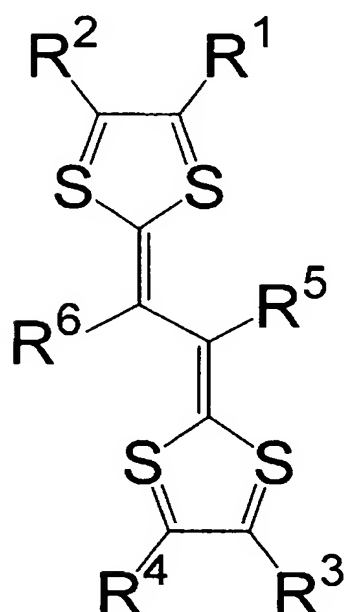
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（化 1）で表される構造を有する化合物を含んでいることを特徴とする電気化学素子。

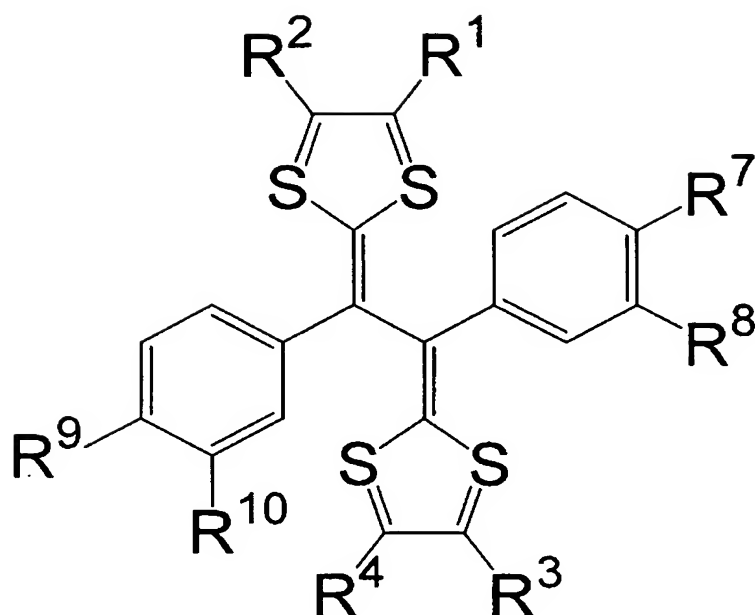
【化 1】



ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含む。また、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立した鎖状、または環状の脂肪族基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含む。

【請求項 2】 前記化合物が、一般式（化 2）で表される請求項 1 記載の電気化学素子。

## 【化 2】



ただし、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $R^1 \sim R^6$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含む。

【請求項 3】 前記化合物が、一般式（化 1）で表される構造を複数有する高分子化合物である請求項 1 記載の電気化学素子。

【請求項 4】 前記電解液が、溶媒および前記溶媒に拡散するアニオンとカチオンからなり、前記化合物が、酸化還元反応に伴い、前記カチオンと配位結合を形成する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気化学素子。

【請求項 5】 前記カチオンが、リチウムイオンである請求項 4 記載の電気化学素子。

【請求項 6】 前記電解液が、溶媒および前記溶媒に拡散するアニオンとカチオンからなり、前記化合物が、酸化還元反応に伴い、前記アニオンと配位結合を形成する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気化学素子。

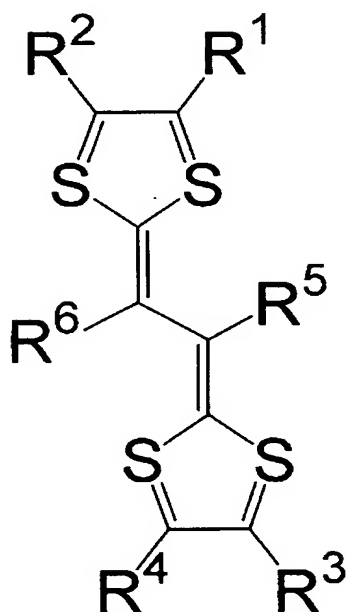
【請求項 7】 前記正極が、前記化合物を正極活物質として含み、前記負極が、炭素材料を負極活物質として含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気化学素子。

子。

【請求項 8】 前記正極が、前記化合物を正極活物質として含み、前記負極が、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物およびリチウム含有複合チタン酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含む請求項 1～3 のいずれかに記載の電気化学素子。

【請求項 9】 一般式（化 3）で表される構造を有する化合物からなることを特徴とする電気化学素子用電極活物質。

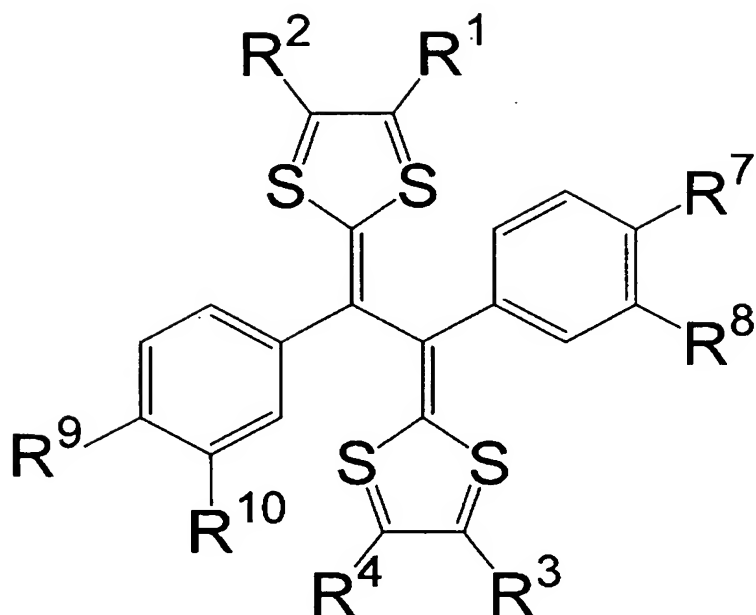
【化 3】



ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含む。また、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立した鎖状、または環状の脂肪族基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含む。

【請求項 10】 前記化合物が、一般式（化 4）で表される構造を有する化合物からなることを特徴とする請求項 9 記載の電気化学素子用電極活物質。

【化 4】

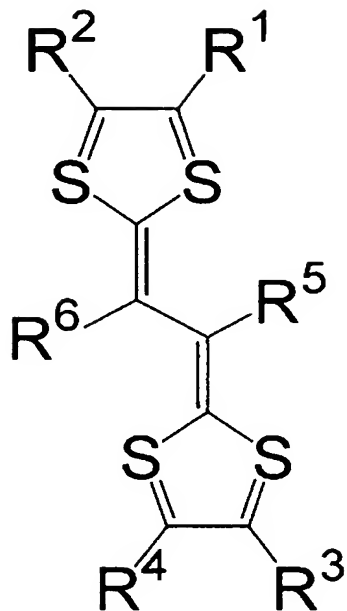


ただし、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $R^1 \sim R^6$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含む。

【請求項 11】 前記化合物が、一般式（化 5）で表される構造を複数有する高分子化合物である請求項 9 記載の電気化学素子用電極活物質。



【化 5】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギー密度が高く、サイクル特性、急速充放電特性に優れた電気化学素子およびそれに用いる電極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の開発にともない、その電源の需要は非常に大きくなっている。電池、なかでも繰り返し充放電が可能なりチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度が得られ、繰り返し使用が可能なることから、携帯電子機器等の電源として広範囲に用いられている。

【0003】

しかし、携帯電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望もますます高まってきており、さらに高いエネルギー密度を有する新規な電極材料の出現が望まれている。このような背景のもと、電池の高エネルギー密度化に直接的に結びつく電極材料の高エネルギー密度化を目指して、材料開発の取り組みが積極的に行われている。

## 【0004】

近年、エネルギー密度が高く、より軽量の電池を作製するために、有機化合物を電極材料に用いる検討が行われている。有機化合物は、比重が約  $1 \text{ g/cm}^3$  程度と軽く、現在リチウム二次電池の材料として用いられているコバルト酸リチウムなどの酸化物と比較しても体積あたりの重量は軽量である。このため、より軽量で高容量な電池を作製することが可能となる。

## 【0005】

具体的には、ジスルフィド結合を持つ有機硫黄化合物を電極材料に用いたりリチウム二次電池が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。この有機硫黄化合物は、最も簡単には、 $\text{M}^+-\text{S}-\text{R}-\text{S}-\text{M}^+$ と表される。ここで、R は脂肪族あるいは芳香族の有機基、S は硫黄、 $\text{M}^+$  はプロトンあるいは金属カチオンを示す。この化合物は、電気化学的酸化反応により  $\text{S}-\text{S}$  結合を介して互いに結合し、



のような形で高分子化する。こうして生成した高分子は、電気化学的還元反応により、元のモノマーに戻る。リチウム二次電池では、この反応を充放電反応に用いている。

## 【0006】

また、単体硫黄を電極材料に用いることも提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

## 【0007】

しかし、どちらの場合も高容量化は可能となったが、サイクル特性が低いという問題があった。これは、硫黄系材料の酸化還元反応機構であるジスルフィド結合の解列・再結合において、一度結合が解列すると、分子が拡散して離れてしまい、再結合する頻度が低くなるためである。また、一度解列すると再結合する頻度が低いということは、たとえ理論的に高いエネルギー密度を有していたとしても、すべての反応可能な部位が反応できないことを意味する。これでは、実際には高エネルギー密度を有する電池となり得ない。

## 【0008】

**【特許文献 1】**

米国特許第 5, 833, 048 号明細書

**【特許文献 2】**

米国特許第 2, 715, 778 号明細書

**【特許文献 3】**

米国特許第 5, 523, 179 号明細書

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

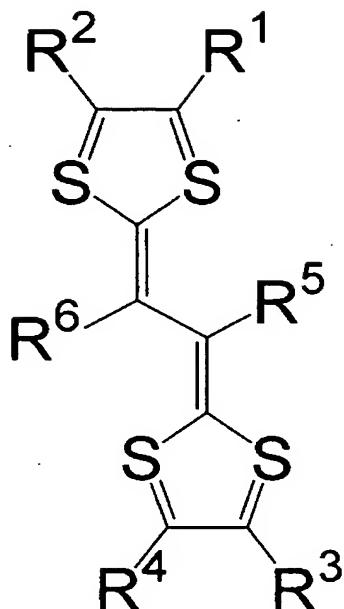
以上のように、有機化合物を電極材料に用いた軽量で高エネルギー密度な電気化学素子には、その化合物の酸化還元反応から、サイクル特性が低いという問題がある。本発明は、この点を鑑みたものであり、軽量で高エネルギー密度な電気化学素子のサイクル特性の改善を目的とする。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（化 6）で表される構造を有する化合物を含むことを特徴とする電気化学素子に関する。

**【0011】**

## 【化 6】



## 【0012】

ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含む。また、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立した鎖状、または環状の脂肪族基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含む。

## 【0013】

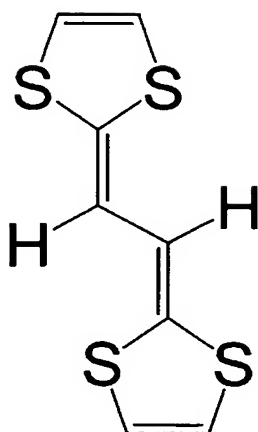
なお、一般式（化 6）において、前記脂肪族基としては、特に制限はないが、炭素数 1～6 の脂肪族基が好ましい。

## 【0014】

また、一般式（化 6）で表される構造を有する化合物には、一般式（化 7）で表される化合物を用いることができる。

## 【0015】

【化7】

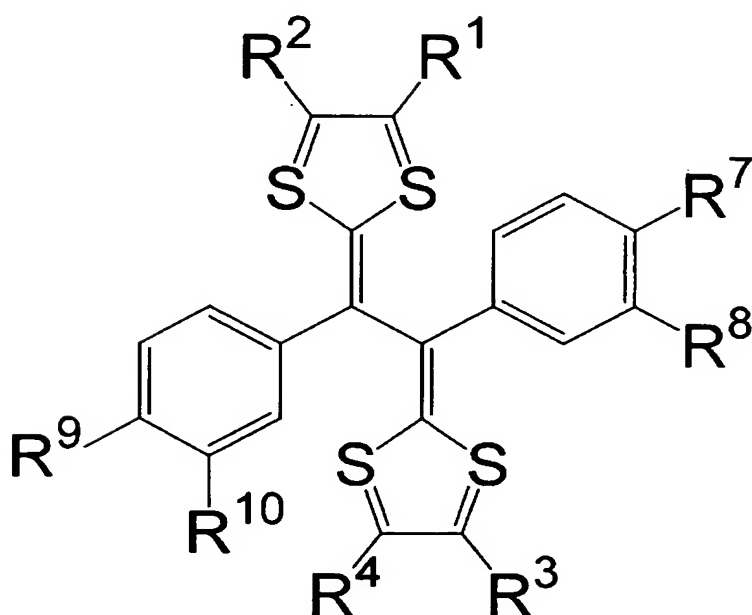


【 0 0 1 6 】

また、一般式(化6)で表される構造を有する化合物には、一般式(化8)で表される化合物を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

【化8】



【 0 0 1 8 】

ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子

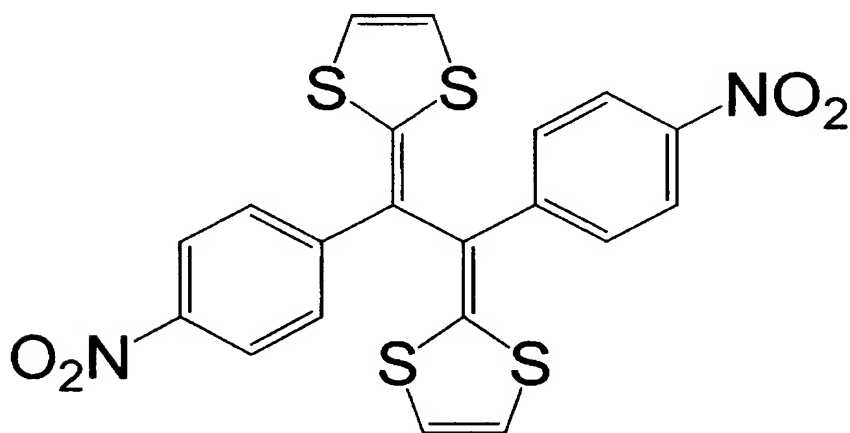
、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $R^1 \sim R^6$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含む。

【0019】

なお、一般式(化8)で表される構造を有する化合物には、一般式(化9)で表される化合物を用いることができる。

【0020】

【化9】

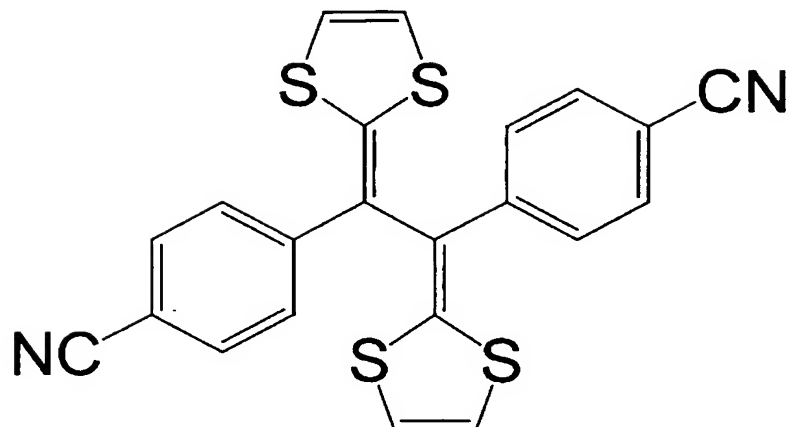


【0021】

また、一般式(化6)で表される構造を有する化合物には、一般式(化10)で表される化合物を用いることができる。

【0022】

【化10】

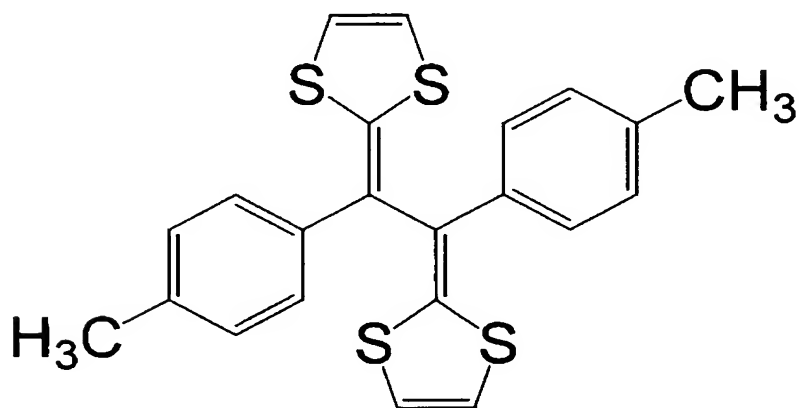


【0023】

また、一般式（化6）で表される構造を有する化合物には、一般式（化11）で表される化合物を用いることができる。

【0024】

【化11】



【0025】

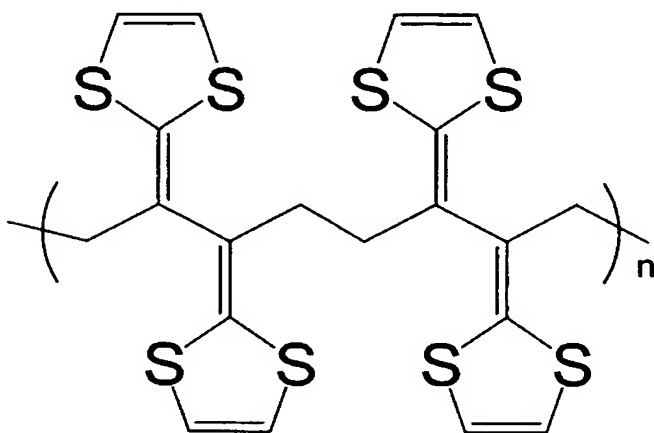
なお、一般式（化6）および（化8）において、前記脂肪族基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、チオアルキル基、アルデヒド基、カルボン酸基、ハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

【0026】

また、一般式（化6）で表される構造を有する化合物には、一般式（化6）で表される構造を複数有する高分子化合物を用いることができる。なお、前記高分子化合物は、一般式（化6）で表される化合物のみで高分子を形成していることが好ましい。このような化合物としては例えば、（化12）で表される化合物があげられる。

【0027】

【化12】



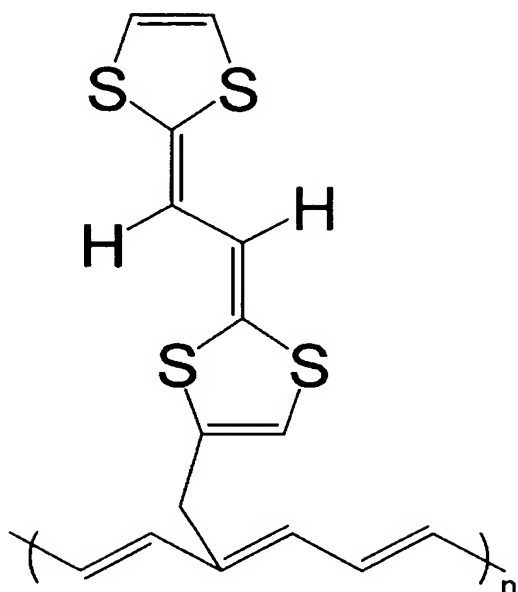
【0028】

また、前記高分子化合物が主鎖と一般式（化6）が主鎖の一部として結合した状態で高分子を形成していることが好ましく、このとき主鎖はポリアセチレン、ポリメチルメタクリレートなどの高分子を用いることが好ましい。このような化合物としては例えば、（化13）で表される化合物があげられる。

【0029】



## 【化 1 3】



## 【0030】

本発明の電気化学素子において、前記電解液は、溶媒および前記溶媒に拡散するアニオンとカチオンからなり、前記化合物は、酸化還元反応に伴い、前記カチオンおよび／またはアニオンと配位結合を形成することが好ましい。

## 【0031】

前記カチオンは、リチウムイオンであることが好ましい。

## 【0032】

本発明の電気化学素子において、前記正極は、一般式（化6）で表される構造を有する化合物を正極活物質として含み、前記負極は、炭素材料を負極活物質として含むことが好ましい。

## 【0033】

本発明の電気化学素子において、前記正極は、前記化合物を正極活物質として含み、前記負極は、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物およびリチウム含有複合チタン酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を負極活物質として含むことが好ましい。

## 【0034】

本発明は、また、電気化学素子用電極活物質が上述の一般式（化6）～（化1

3) のいずれかで表される構造を有する化合物を少なくとも 1 種含むことを特徴とする。

#### 【0035】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の電気化学素子は、酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式(化6)で表される構造を有する化合物からなることを特徴とする。

#### 【0036】

ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立した鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含んでいる。また、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立した鎖状、または環状の脂肪族基であり、 $R^5$ 、 $R^6$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含んでいる。前記化合物は、電極活物質として、電池内において酸化還元反応を行い、電子の授受を行うものである。

#### 【0037】

一般式(化6)で表される構造を有する化合物は、その構造を大きく変化させることなく酸化還元反応を行うことができる。その機構は以下の通りである。

#### 【0038】

つまり、一般式(化6)で表される構造を有する化合物は、構造対称性を有し、平面構造を有する。また、前記化合物は、分子の中心に炭素-炭素二重結合を有し、かつ、硫黄、酸素などのヘテロ元素を含む環状構造を有する。ヘテロ元素は孤立電子対を有する。そのため、分子全体に $\pi$ 電子による共役が形成され、この分子全体に広がった $\pi$ 電子共役部位は、電子の授受が可能である。電子の授受は、一般式(化6)で表される構造を有する化合物の酸化・還元反応によって進

行する。例えば、還元反応（放電反応）時には、一般式（化6）で表される構造を有する化合物が還元され、一般式（化6）で表される構造を有する化合物はマイナスの価数を取り、電解液のカチオンがその分子に配位する。その後の酸化反応（充電反応）時には、一般式（化6）で表される構造を有する化合物は0価の価数となり、この分子に配位していたカチオンが脱離する。この反応を電池反応として用いることができる。

#### 【0039】

また、酸化反応（充電反応）時に一般式（化6）で表される構造を有する化合物が酸化される場合には、一般式（化6）で表される構造を有する化合物はプラスの価数を取り、電解液のアニオンがこの分子に配位する。その後の還元反応（放電反応）時には、一般式（化6）で表される構造を有する化合物の価数は0価の価数となり、この分子に配位していたアニオンが脱離する。

#### 【0040】

このような一連の酸化還元反応において、前記化合物は、結合の解列・再結合といった大きな構造変化を起こさない。もし、酸化還元反応に伴って前記化合物の分子が大きく構造変化すると、次の反応を行う際にも分子の構造変化が必要となり、このとき大きなエネルギーが必要となる。そのため、反応性が低下する。従って、酸化還元反応に伴う大きな構造変化がないことは、反応を効率的に行い得ることを示している。

#### 【0041】

以上のように、本発明では、分子上に広がった $\pi$ 電子共役部位を酸化還元反応部位とする化合物を電極活物質に用いている。上記反応機構では、酸化還元反応に伴って活物質の骨格の大きな構造変化は起こらない。従って、酸化還元反応の繰り返しによる活物質の構造的な劣化が抑制されるため、優れた充放電サイクル特性が得られる。

#### 【0042】

このように、通常、電極活物質として検討されている、チオール基を分子内に有する有機硫黄化合物は、酸化還元反応に伴って大きく構造変化を行う。このため、電気化学反応に伴い、大きな構造変化が必要となるので、その電極反応速度

は非常に遅くなるが、一般式(化6)で表される化合物の反応機構ではこのような大きな構造変化はなく、通常の有機硫黄系化合物が起こすような結合・解列反応と比べて、速い反応速度を得ることができる。

#### 【0043】

さらに、一般式(化8)で表される化合物の場合は、一般式(化6)と比較してより早い電極反応速度が期待できる。理由は以下の通りである。

#### 【0044】

一般式(化6)の化合物が酸化還元反応を行う場合には、2段階で反応が起こる。これは、2つの5員環上で電子の授受が行われるのだが、この反応が段階的に起きるためである。一方、一般式(化8)で表される化合物が酸化還元反応を行う場合には、一般式(化6)の場合と同様に2つの5員環上で電子の授受が行われるのだが、2つの5員環間に配置された2つのベンゼン環の存在によって2つの5員環から電子が抜かれるエネルギーレベルが互いに近くなり、擬似的に1段階で反応が進行する。これは1電子反応した構造と2電子反応した構造が非常に似ているために、2段階の反応が一度に起きるためである。したがって、電極反応速度がより速くなっていることを示し、反応速度が速くなると、電池特性としては優れたレート特性を期待できることから、より急速に充放電を行うことに有利となるのである。

#### 【0045】

なお、本発明においては、一般式(化6)で表される構造を有する限り、低分子化合物から高分子化合物まで用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0046】

本発明において、高分子化合物とは、分子量10000以上のもの、または低分子化合物が集まって形成されたものを言い、低分子化合物に比べて電解液などに溶解しにくい性質を有する。従って、高分子化合物を電極活物質として用いた場合には、電解液への活物質の溶出が抑えられ、サイクル特性の安定性が高められる。

#### 【0047】

高分子化合物としては、一般式（化6）が重合された化合物であるものが好ましい。このような化合物としては、一般式（化12）で表される化合物を用いることができる。

#### 【0048】

また、高分子化合物としては、ポリアセチレン、ポリメチリメタクリレート鎖を主鎖として有する化合物が好ましい。また、一分子内に一般式（化6）で表される構造を2個以上含むことが好ましい。ポリアセチレン鎖の分子量は10000～200000であることが好ましい。このような化合物としては（化13）で表される化合物を用いることができる。

#### 【0049】

一般式（化6）で表される構造を有する化合物の好ましい具体例としては例えば、一般式（化9）、（化10）、（化11）で表される化合物、あるいは一般式（化12）、（化13）で表される化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0050】

一般式（化6）で表される構造を有する化合物は、電気化学素子のなかでも、特に二次電池の電極活物質として用いるのに適しているが、一次電池、電解コンデンサ、各種センサ、エレクトロクロミック素子等の電極にも用いることができる。

#### 【0051】

二次電池においては、一般式（化6）で表される構造を有する化合物は、正極と負極の両方に用いてもよく、どちらか一方に用いてもよい。どちらか一方の電極に前記化合物を用いる場合には、他方の電極活物質には、二次電池の活物質として従来から用いられている材料を特に限定されることなく用いることができる。

#### 【0052】

正極活物質として一般式（化6）で表される構造を有する化合物を用いる場合には、負極活物質として、例えば、グラファイト、非晶質炭素などの炭素材料、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物、リチウム含有複合チタン酸化物、Sn

と炭素との複合物、 $S_n$ と他の金属との複合物等を用いることができる。

#### 【0053】

また、負極活物質として一般式(化6)で表される構造を有する化合物を用いる場合には、正極活物質として、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの金属酸化物等を用いることもできる。

#### 【0054】

一般式(化6)で表される構造を有する化合物を電極活物質に用いた場合、電極抵抗を低減する目的で、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子等を導電補助剤として電極活物質に混合させてもよい。また、イオン伝導補助剤として、ポリエチレンオキシドなどからなる固体電解質、ポリメタクリル酸メチルなどからなるゲル電解質を電極活物質に混合させてもよい。

#### 【0055】

また、電極内物質の構成材料の結着性を向上させるために結着剤を用いてもよい。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を用いることができる。

#### 【0056】

正極集電体または負極集電体には、ニッケル、アルミニウム、金、銀、銅、ステンレス鋼、アルミニウム合金等からなる金属箔、金属メッシュ等を用いることができる。集電体上にカーボンなどを塗布することにより、電極の抵抗値を減少させたり、集電体に触媒効果をもたせたり、集電体と活物質とを化学的または物理的に結合させたりしてもよい。

#### 【0057】

正極と負極の間にセパレータを介在させる場合には、セパレータに電解液を含浸させる。電解液は、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなることが好ましい。また、電解液自体をゲル化させてセパレータとしての機能を持たせてもよい。この場合、ポリアクリロニトリル、アクリレート単位またはメタクリレート単

位を含む重合体、エチレンとアクリロニトリルとの共重合体等のマトリックスに電解液を含浸させることが好ましい。マトリックスには架橋高分子を用いることが好ましい。

#### 【0058】

電解液の溶質としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはマグネシウムなどのアルカリ土類金属のハロゲン化物、過塩素酸塩およびトリフルオロメタンスルホン酸塩に代表される含フッ素化合物の塩等が好ましい。具体的には、フッ化リチウム、塩化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ホウフッ化リチウム、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム、チオシアン酸リチウム、過塩素酸マグネシウム、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、四ホウフッ化ナトリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0059】

電解液の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒が好ましく用いられる。

#### 【0060】

なお、電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、ナトリウム／アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、無定形または低相転移温度 ( $T_g$ ) のポリエーテル、無定形フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレンコポリマー、異種高分子のブレンド体、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。

#### 【0061】

##### 【実施例】

次に、本発明について実施例に基づいて詳細に説明する。

#### 【0062】

各実施例では、コイン型電池を作製して電極活物質の評価を行った。評価方法は通常の二次電池の評価方法と同様とした。以下に、試験電極の作製方法、コイ

ン型電池の作製方法および電池の特性評価について順次に説明する。

### 【0063】

(実施例 1)

(i) 試験電極の作製方法

ガス精製装置を備えたドライボックスを用い、アルゴンガス雰囲気下において以下の操作を行った。

### 【0064】

電極活物質として、一般式(化7)で表される化合物(一般式(化6)において $R^1 \sim R^4$ が水素原子の化合物)を用いた。この一般式(化7)で表される化合物の合成は、非特許文献1に従って行った(非特許文献1: R. Carrier, P. Hapiot et al., Electrochem Acta, 46, 3269-3277, 2001)。

### 【0065】

一般式(化7)で表される化合物30mgと、導電補助剤としてアセチレンブラック30mgとを均一になるまで混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを用いた。

### 【0066】

得られた混合物に、活物質と導電補助剤とを結着させる目的で、結着剤としてポリフッ化ビニリデン5mgを加え、均一になるまで混合し、黒色のスラリーを得た。

### 【0067】

これをアルミニウム箔集電体上にキャストし、室温にて1時間真空乾燥を行った。乾燥後、これを13.5mmの円盤上に打ち抜いて試験電極とした。

### 【0068】

(ii) コイン型電池の作製方法

上記方法で作製した試験電極を正極に用いて、リチウム金属(厚さ: 300 $\mu$ m)を負極とするコイン型電池を以下の手順で作製した。得られたコイン型電池の縦断面図を図1に示す。

### 【0069】



まず、正極ケース 11 の内面に試験電極（正極集電板）12 を配置し、試験電極（正極集電板）12 の上に多孔質ポリエチレンシートからなるセパレータ 14 を設置した。次に、電解液を正極ケース 11 内に注液した。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの重量比 1 : 1 の混合溶媒に、1 モル/L の濃度で 6 フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解したものをを用いた。また、内面に負極 16 である金属リチウムが圧着され、周縁部に封止リング 18 を装着させた負極ケース 15 を準備した。そして、金属リチウム負極 16 を試験電極（正極集電板）12 と対面させて正極ケース 11 を負極ケース 15 と合わせ、プレス機で正極ケース 11 の開口端部を封止リング 18 でかしめて、評価用のコイン型電池を得た。

### 【0070】

#### (iii) 電池の特性評価

作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値 0.133 mA、電圧範囲 2.5 V ~ 4.5 V で行い、1、50、100 および 300 サイクル目の放電容量をそれぞれ求めた。また、リチウムの酸化還元電位 ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) に対する平均放電電圧を求めた。平均放電電圧は、1 サイクル目の放電時の電圧の平均値を用いた。なお、300 サイクル目まで放電電圧にほとんど変化はなかった。2 段階の放電反応により放電カーブが階段状になっている場合にも、全体の平均値を求めた。結果を（表 1）に示す。

### 【0071】

【表 1】

	1サイクル目	50サイクル目	100サイクル目	300サイクル目	平均放電電圧
	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g	E/V vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$
実施例 1	230	230	230	230	3.6
実施例 2	140	138	138	137	3.7
実施例 3	98	98	96	96	3.7
実施例 4	121	120	120	120	3.75
実施例 5	127	125	125	125	3.75
比較例 1	280	20	20	15	2.8

### 【0072】

また、充放電レート特性を評価した。ここでは、作製したコイン型電池の定電

流充放電を、電流値 0.133、0.665、1.33 または 2.66 mA、電圧範囲 2.5 V～4.5 V で行い、各電流値における 50 サイクル目の放電容量をそれぞれ求めた。結果を（表 2）に示す。

【0073】

【表 2】

	50 サイクル目放電容量 [mAh/g]			
	0.133 mA	0.665 mA	1.33 mA	2.66 mA
実施例 1	230	230	225	221
実施例 2	138	140	138	135
実施例 3	98	96	91	90
実施例 4	120	120	119	112
実施例 5	125	126	126	126
比較例 1	20	12	12	11

【0074】

（比較例 1）

試験電極の活物質として有機硫黄系化合物である 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール（以下、DMcT と略す。Aldrich 社製）を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を（表 1）および（表 2）に示す。

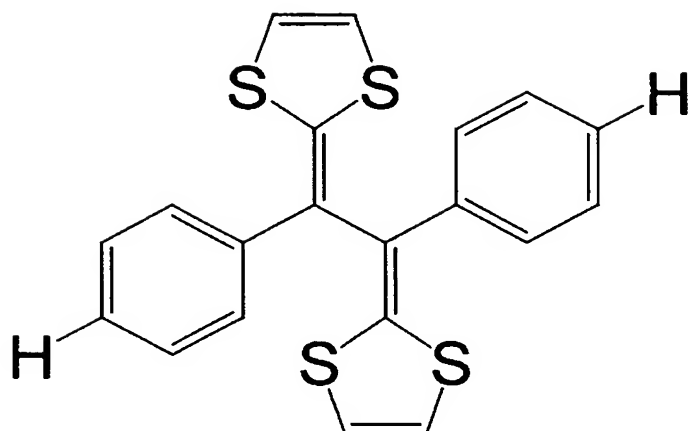
【0075】

（実施例 2）

一般式（化 7）で表される化合物の代わりに、一般式（化 14）で表される化合物を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を（表 1）および（表 2）に示す。

【0076】

## 【化 14】



## 【0077】

## (実施例 3)

一般式(化7)で表される化合物の代わりに、一般式(化9)で表される化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を(表1)および(表2)に示す。

## 【0078】

## (実施例 4)

一般式(化7)で表される化合物の代わりに、一般式(化10)で表される化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を(表1)および(表2)に示す。

## 【0079】

## (実施例 5)

一般式(化7)で表される化合物の代わりに、一般式(化11)で表される化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を(表1)および(表2)に示す。

## 【0080】

## [評価結果の考察]

(表1)の結果から、有機硫黄系化合物を電極活物質に用いた比較例1では、初期放電時には280mAh/gの容量が得られたものの、50サイクル目には20mAh/gまで減少し、300サイクル目にはわずか15mAh/g程度の

容量しか得られなかった。

【0081】

一方、一般式（化6）で表される構造を有する化合物を電極活物質に用いた実施例1～実施例5では、いずれも3.5V付近の高い平均放電電圧が得られ、300サイクル目でもほとんど放電容量の減少が観察されなかった。

【0082】

比較例1で用いた有機硫黄系化合物は、その充放電反応機構がS-S結合の解列・再結合反応に基づいている。この反応は反応頻度が低いこと、充放電反応により分子構造が大きく変化することから、再結合性は低くなる。そのため、サイクル初期では高い放電容量が得られたものの、300サイクル目には、ほとんど放電容量が得られなくなってしまったと考えられる。以上より、S-S結合の解列・再結合反応に基づく反応機構を有する化合物をそのままの状態でも電極活物質に用いても、高いサイクル特性が得られないことがわかる。

【0083】

一方、本発明の実施例1～5で用いた一般式（化6）で表される構造を有する化合物は、300サイクル経過後においても、ほとんど放電容量が減少することにはなかった。これらの化合物は、充放電反応において、分子上にアニオンやカチオンが配位するだけで、分子構造の大きな変化を起こさないことから、サイクル経過に伴う化合物自身の劣化が起こらなかったためと考えられる。

【0084】

以上の結果から、一般式（化6）で表される構造を有する化合物を電極活物質とする電気化学素子は、高いサイクル特性を有することがわかる。

【0085】

また、（表2）の結果から明らかなように、一般式（化6）で表される構造を有する化合物を電極活物質とする電気化学素子は、高い充放電レート特性を有することがわかる。

【0086】

（実施例6）

次に、一般式（化6）で表される構造を複数有する高分子化合物を電極活物質

に用いた実施例について説明する。ここでは、ポリアセチレン鎖を主鎖として有し、テトラチアフルバレン構造を有する化合物として、一般式（化12）で表される化合物を用いた。

#### 【0087】

30mgの一般式（化6）で表される化合物の代わりに、40mgの一般式（化9）で表される化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133mA、電圧範囲2.5V～4.5Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例1と同様に求めた。結果を（表3）に示す。

#### 【0088】

【表3】

	1サイクル目	50サイクル目	100サイクル目	300サイクル目	平均放電電圧
	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g	E/V vs. Li/Li+
実施例6	135	132	130	130	3.7
実施例7	90	88	86	84	3.6

#### 【0089】

（実施例7）

次に、一般式（化6）で表される構造を複数有する高分子化合物を電極活物質に用いた実施例について説明する。ここでは、ポリアセチレン鎖を主鎖として有し、テトラチアフルバレン構造を有する化合物として、一般式（化13）で表される化合物を用いた。

#### 【0090】

30mgの一般式（化6）で表される化合物の代わりに、40mgの一般式（化13）で表される化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。そして、作製したコイン電池の充放電サイクル試験を行った。この結果を（表3）に示す。

#### 【0091】

（表3）の結果より、一般式（化6）で表される構造を複数有する高分子化合物を電極活物質に用いた電気化学素子も、高いサイクル特性を示すことがわかる

。

## 【0092】

## (実施例 8)

次に、負極としてリチウム含有複合窒化物を用いた実施例について説明する。以下に示す負極を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

## 【0093】

リチウム含有複合窒化物は、 $\text{Li}/\text{Co}$  のモル比が  $2.6/0.4$  のリチウムコバルト合金を銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中、 $800^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持することにより、前記合金を窒素と反応させて調製した。反応後、得られた黒灰色の窒化物を粉末状に粉碎し、負極活物質として用いた。

## 【0094】

得られた負極活物質の粉末 X 線回折測定を  $\text{Cu K}\alpha$  線を用いて行ったところ、窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) と同じ六方晶に基づく回折パターンが観測された。このことから、 $\text{Co}$  が窒化リチウムの結晶構造に取り込まれた状態の、単一相の固溶体を得られていることが確認された。この時の合成したリチウム含有複合窒化物の組成は  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  であった。

## 【0095】

こうして得られた  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  の粉末、炭素粉末、および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉を、重量比  $100:25:5$  で十分に混合して、負極合剤を得た。この負極合剤を銅シート上に塗布し、圧延し、得られた極板を直径  $13.5\text{ mm}$  の円盤状に打ち抜いて負極とした。

## 【0096】

正極には、実施例 1 で作製したのと同じ試験電極を用いた。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値  $0.133\text{ mA}$ 、電圧範囲  $2.5\text{ V} \sim 4.5\text{ V}$  で行い、1、50、100 および 300 サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例 1 と同様に求めた。結果を (表 4) に示す。

## 【0097】

【表 4】

	1サイクル目	50サイクル目	100サイクル目	300サイクル目	平均放電電圧
	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g	E/V vs. Li/Li+
実施例8	230	230	230	228	3.05
実施例9	230	228	224	218	2.8

## 【0098】

(実施例9)

次に、負極としてリチウム含有チタン酸化物を用いた実施例について説明する。以下に示す負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

## 【0099】

リチウム含有チタン酸化物には、 $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 粉末を用いた。 $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ の粉末、炭素粉末、および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末を、重量比100:25:5で十分に混合して、負極合剤を得た。この負極合剤を銅シート上に塗布し、圧延し、得られた極板を直径13.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

## 【0100】

正極には、実施例1で作製したのと同じ試験電極を用いた。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133mA、電圧範囲2.5V~4.5Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例1と同様に求めた。結果を(表4)に示す。

## 【0101】

(表4)の結果より、一般式(化6)で表される構造を有する化合物を一方の電極活物質に用い、他方の電極活物質にリチウム含有複合窒化物またはリチウム含有チタン酸化物を用いた電気化学素子も、高いサイクル特性を示すことがわかる。

## 【0102】

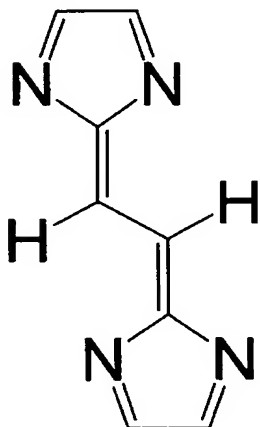
(実施例10)

次に、一般式(化6)で表される構造を有する化合物を、正極および負極の両方の活物質に用いた実施例について説明する。ここでは、正極活物質として一般

式(化7)で表される化合物を用い、負極活物質として一般式(化15)で表される化合物を用いた。

【0103】

【化15】



【0104】

正極活物質および負極活物質にこれらを用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。すなわち、一般式(化6)で表される化合物の代わりに、それぞれ一般式(化7)で表される化合物および一般式(化15)で表される化合物を用いて試験電極を作製し、前者の試験電極を正極に、後者の試験電極を負極に用いたコイン型電池を作製した。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133mA、電圧範囲0.3V~0.6Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例1と同様に求めた。結果を(表5)に示す。

【0105】

【表5】

	1サイクル目	50サイクル目	100サイクル目	300サイクル目	平均放電電圧
	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g	E/V vs. Li/Li <sup>+</sup>
実施例10	180	178	175	170	0.5

【0106】

(表5)の結果より、両極に一般式(化6)で表される化合物を用いた場合にも、高いサイクル特性が得られることがわかる。



## 【 0 1 0 7 】

## 【発明の効果】

本発明の好ましい態様によれば、一般式（化 6）で表される構造を有する化合物を電極活物質に用いることにより、軽量かつ高エネルギー密度でサイクル特性に優れた電気化学素子を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

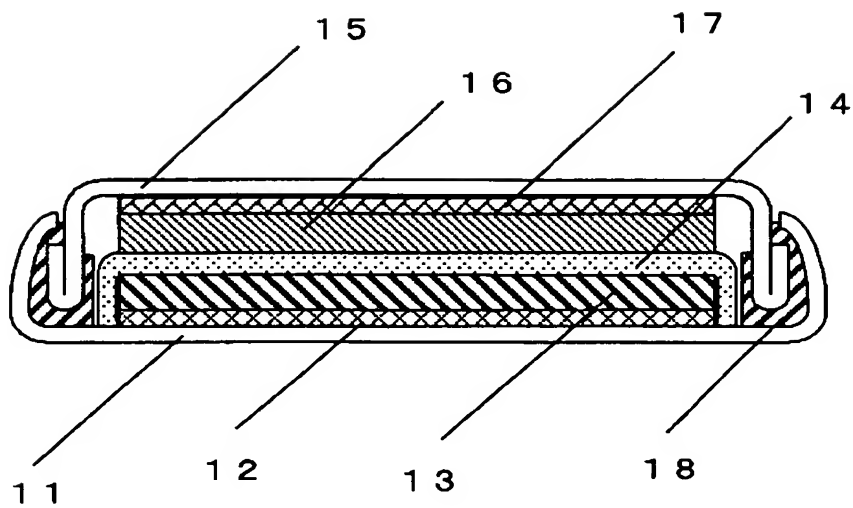
本発明の実施例で作製したコイン型電池の縦断面図

## 【符号の説明】

- 1 1 正極ケース
- 1 2 正極集電板
- 1 3 正極
- 1 4 セパレータ
- 1 5 負極ケース
- 1 6 負極
- 1 7 負極集電板
- 1 8 封止リング

【書類名】 図面

【図 1】



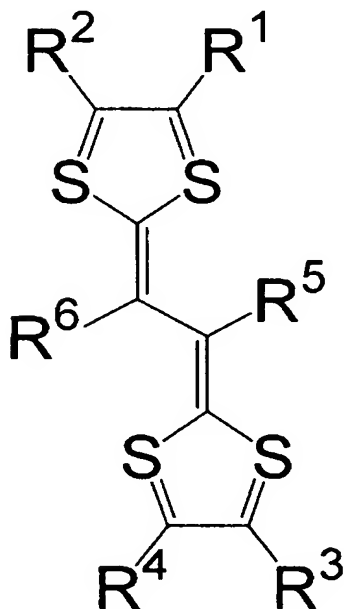
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軽量かつ高エネルギー密度でサイクル特性に優れた電気化学素子を得る。

【解決手段】 酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（化1）で表される構造を有する化合物を含むことを特徴とする。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 6 8 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社